

BEST AVAILABLE COPY

PUB. NO.: 63-230563 [JP 63230563 A]
PUBLISHED: September 27, 1988 (19880927)
INVENTOR(s): YAMAZAKI SHUNPEI
APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company
or Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 62-063390 [JP 8763390]
FILED: - - - - - March 18, 1987 (19870318)
INTL CLASS: [4] C04B-035/00; C01G-003/00; H01B-012/00
JAPIO CLASS: 13.3 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 13.2
(INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 41.5 (MATERIALS
-- Electric Wires & Cables)
JAPIO KEYWORD: R006 (SUPERCONDUCTIVITY)
JOURNAL: Section: C, Section No. 561, Vol. 13, No. 24, Pg. 121,
January 19, 1989 (19890119)

PURPOSE: To easily obtain the titled low-cost ceramic, by using a mixture composed of oxides or carbonates of four specific kinds of elements as starting raw material and subjecting the material to compression, preliminary baking, pulverization, compression, tableting and main baking treatment.

CONSTITUTION: Fine powder mixture composed of oxide or carbonate of two or more kinds of elements selected from Y, Gd, Yb, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Sc and other lanthanoids (e.g. a mixture of Y (sub 2) O (sub 3) and Yb (sub 2) O (sub 3)), oxide or carbonate of Ba, Sr, Ca or Mg (e.g. BaCO (sub 3)) and oxide or carbonate of Cu each having a purity of $\geq 99.95\%$ is used as a starting raw material, compression molded and preliminarily baked. The baked product is pulverized, compression molded into tablets, oxidized in air e.g. at 500-1,000 deg.C and subjected to main baking treatment for 10-50hr to obtain the titled ceramics of formula $(A \geq 2 \text{ kinds of elements selected from the above lanthanoids, etc.; } B \text{ is Ba, Sr, Ca or Mg; } x=0.01-0.3; y=1.3-2.2; z=2.0-4.0)$.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-230563

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)9月27日

C 04 B 35/00

Z A A

7412-4G

C 01 G 3/00

Z A A

7202-4G

H 01 B 12/00

Z A A

7227-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑭ 発明の名称 超電導セラミックス

⑮ 特 願 昭62-63390

⑯ 出 願 昭62(1987)3月18日

⑰ 発 明 者 山 崎 舜 平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑱ 出 願 人 株式会社 半導体エネ 神奈川県厚木市長谷398番地
ルギー研究所

明 細 書

1. 発明の名称

超電導セラミックス

2. 特許請求の範囲

$(A_{1-x}B_x)yCuO_z$ $x = 0.01 \sim 0.3$, $y = 1.3 \sim 2.2$, $z = 2.0 \sim 4.0$ を有し、AはY(イットリウム), Gd(ガドリニウム), Yb(イッテルビウム), Eu(ユーロビウム), Tb(テルビウム), Dy(ジスプロシウム), Ho(ホルミウム), Er(エルビウム), Tm(ツリウム), Lu(ルテチウム), Sc(スカンジウム) およびその他のランタノイドより選ばれた少なくとも2種類の元素よりなり、BはBa(バリウム), Sr(ストロンチウム), Ca(カルシウム) またはMg(マグネシウム) より選ばれた超電導性を有するセラミックス材料であることを特徴とする超電導セラミックス。

3. 発明の詳細な説明

「発明の利用分野」

本発明は酸化物セラミック系超電導材料に関する。

る。

本発明は K_xNiF_{4-x} 型の超電導を呈する材料に関する。

「従来の技術」

従来、超電子材料は、水銀、鉛等の元素、NbN, Nb₃Ge, Nb₃Ga等の合金またはNb₃(Al_{0.8}Ge_{0.2})等の三元系化合物よりなる金属材料が用いられている。しかしこれらのT_c(超電導臨界温度)オンセットは25°Kまでであった。

他方、近年、セラミック系の超電導材料が注目されている。この材料は最初IBMのチューリッヒ研究所よりBa-La-Cu-O(バラクオ)系酸化物高温超電導体として報告され、さらにLSCO(第二銅酸-ランタノーストロンチウム)として知られてきた。

「従来の問題点」

しかし、これら酸化物セラミックの超電導の可能性はペルブスカイト型の構造を利用しているもので、そのT_cも30°Kがその限界であった。

このため、このT_cをさらに高くし、望むべく

は液体窒素温度(77 °K) またはそれ以上で動作せしめることが強く求められていた。

「問題を解決すべき手段」

本発明は、かかる高温で超電導を呈するべく、 K_2NiF_4 型を構成すべき素材を探し求めた。その結果、Tcオンセットも50~107 °K にまで向上させ得ることが明らかになった。

本発明の超電導性セラミックスは $(A_{1-x}B_x)yCuO_z$ $x=0.01\sim0.3$, $y=1.3\sim2.2$, $z=2.0\sim4.0$ で一般的に示し得るものである。Aはイットリウム族より選ばれた元素を少なくとも2種類用いている。イットリウム族とは理化学辞典(岩波書店 1963年4月1日発行)によればY(イットリウム), Gd(ガドリニウム), Yb(イッテルビウム), Eu(ユーロピウム), Tb(テルビウム), Dy(ジスプロシウム), Ho(ホルミウム), Er(エルビウム), Tm(ツリウム), Lu(ルテチウム), Sc(スカンジウム) およびその他のランタノイドを用いる。

本発明は銅を層構造とせしめ、これを1分子内で1層またはそれを対称構造の2層構造とし、こ

の層の最外核電子の電子の軌道により超電導を呈せしめ得るモデルを前提としている。このため、 K_2NiF_4 構造またはそれを変形した2層ペルブスカイト構造を前提としている。

かかる構造においては、銅の6ヶの原子をより層構造とせしめ、この層をキャリアが移動しやすくするため、本発明構造における $(A_{1-x}B_x)yCuO_z$ におけるA, Bの選ばれる元素が重要である。特にAの元素をイットリウム族の元素とし、それを少なくとも2種類用いることにより、よりよい多結晶を呈する1つの結晶粒を大きくでき、ひいてはその結晶粒界でのバリアをより消失させ得る構成とせしめた。そしてその理想は単結晶構造である。

本発明は出発材料の酸化物または炭酸化物を混合し、一度加圧して、出発材料の酸化物または炭酸化物により K_2NiF_4 型の層構造を有する分子を作り得る。

さらにこれを微粉末化し、再び加圧してタブレット化し、本焼成をする工程を有せしめている。

「作用」

本発明の K_2NiF_4 型のセラミック超電導素材はきわめて簡単に作ることができる。特にこれらはその出発材料として3Nまたは4Nの純度の酸化物を用い、これをボールミルを用い微粉末に粉碎し、混合すれば化学量論的に $(A_{1-x}B_x)yCuO_z$ の x, y, z のそれぞれの値を任意に変更、制御することができる。

本発明においては、かかる超電導材料を作るのに特に高価な設備を用いなくともよいという他の特徴も有する。

以下に実施例に従い、本発明を記す。

「実施例1」

本発明の実施例としてAとしてYおよびYb、BとしてBaを用いた。

出発材料はYおよびYb化合物として酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化イッテルビウム(Yb_2O_3)、Ba化合物として $BaCO_3$ 、銅化合物としてCuOを用いた。これらは高純度化学工業株式会社より入手し純度は99.95%またはそれ以上の微粉末を用い、 x

$=0.15$, $y=2$ となるべく選んだ。またYとYbとの比を1:1, 1:2, 1:5とした。

これらを十分乳鉢で混合しカプセルに封入し、 3 Kg/cm^2 の荷重を加えてタブレット化(大きさ $10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$)した。さらに酸化性雰囲気、例えば大気中で500~1000℃、例えば700℃で8時間加熱酸化をした。この工程を仮焼成とした。

次にこれを粉碎し、乳鉢で混合した。そしてその粉末の平均粉半径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさとなるようにした。

さらにこれをカプセルに封入し 5 Kg/cm^2 の圧力でタブレットに加圧して成型した。

次に500~1000℃、例えば900℃の酸化物雰囲気、例えば大気中で酸化して、本焼成を10~50時間、例えば15時間行った。

このタブレットはペルブスカイト構造が主として観察されるが、 K_2NiF_4 型構造も同時に観察された。

次にこの試料を酸素を少なくさせた O_2 -Ar中で加熱(600~1100℃, 3~30時間、例えば800℃, 20

時間)して、還元させた。すると K_2NiF_4 型の構造がより顕著に観察されるようになった。

この試料を用いて固有抵抗と温度との関係を調べた。すると T_c オンセットとして $105^\circ K$ 、 T_{co} として $73^\circ K$ を観察することができた。

「実施例2」

この実施例としてAとしてGaおよびYを1:1でその酸化物を混合した。BとしてBaを用いた。出発材料は酸化ガリウムおよび酸化イットリウムを、Baとして $BaCO_3$ 、また銅化合物としてCuOを用いた。その他は実施例1と同様である。

T_c オンセットとして $73^\circ K$ 、 T_{co} として $59^\circ K$ を得ることができた。

「実施例3」

実施例1において、AとしてY、Ybに加え Nb_2O_5 を20~30%加えた。すると T_c オンセットをさらに $3 \sim 5^\circ K$ も向上させることができた。

本発明において、イットリウム族(Y, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc,)の元素およびその他のランタノイドを酸化物として出発材料として用い

て複合材料セラミックスとしても有効である。特にこれらより選ばれた材料を $(A_{1-x}B_x)yCuO_z$ で示される一般式のAの一部に加えることは T_c をさらに $5 \sim 10^\circ K$ も向上させる効果があった。

本発明はその他の材料であるBとして、Sr, Caを用い得る。その概要は実施例1と概略同様である。

「効果」

本発明により、これまでまったく不可能とされていたセラミック超電導体を作ることができるようになった。

本発明において仮焼成をした後に微粉末化する工程により、初期状態でそれぞれの出発材料の化合物を到達材料、即ち $(A_{1-x}B_x)yCuO_z$ で示される材料を含む化合物とするものである。

さらにこの到達材料の化合物を再び微粉末化することにより、一度形成された到達材料を含む化合物中に混入した。出発材料の化合物をより完全に除去する効果を有し、加えて最終完成化合物中に、ポイド等の空穴の存在をより除去することが

できるものと推定される。

また本発明の分子式で示される超電導セラミックスはその超電導の推定メカニズムとして、銅の酸化物が構造において層構造を有し、その層構造も一分子内で一層または2層構成を有し、その層内をキャリアが超電導をしているものと推定される。

本発明の実施例は、タブレットにしたものである。しかしタブレットにするのではなく、仮焼成または本焼成の後の粉末を溶媒にとかし、基板等にその溶液をコーティングをし、これを酸化性雰囲気中で焼成し、さらにその後還元性雰囲気中で本焼成をすることによって、薄膜の超電導セラミックスとすることも可能である。

本発明により超電導体を容易に低価格で作ることができるようになった。

本発明は $(A_{1-x}B_x)y'Cu_zO_z$ $y' = 2.6 \sim 4.4, z' = 4.0 \sim 8.0$ と同等であることはいうまでもない。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平